硫酸之應用對EDTA法測定植物體鈣鎂之影響

(對高鈣量樣本之處理法)

李　蘭　帝

前　言

在植物體樣本的分解濕式法的應用甚廣，其優點已爲大家所知。通常使用的酸包括三種即硫酸，過氯酸及硝酸等。硫酸的存在在鈣的測定場合常被人憂慮。其原因爲硫酸與鈣生成硫酸鈣而不易溶解的緣故。因此在測定鈣的時候硫酸被認爲不可使用。在另一面硫酸的存在在分解時却有不少用處，如使分解進行順利，防止爆炸，不須多照顧等優點。因此在大量樣本的處理上硫酸的使用甚有價值。爲了上述的原因筆者認爲對於硫酸的影響有進步檢討的必要。結果發現以本文所述的測定法硫酸的存在在鈣量少於4％時並不發生影響。不但如此，尙可利用硫酸鈣在酒精溶液的難溶性而除去鈣。此法在測定鎂時對高鈣量的樣本很有價值。

實驗方法 (1)

取 1M $CaCl_2$ 溶液 0.5，1.0，1.5 及 2.0ml 相當於鈣量 20.40，60 及 80 mg 等，各裝於分解瓶。加濃硫酸加 1 c.c.加熱至沸騰。冷却後加水至 80c.c.，加熱15分使硫酸鈣溶解（避免沸騰）。待冷後稀釋至 100ml。鈣量20及 40 mg 之二支硫酸鈣完全溶解，60及 80 mg二支尙可看到硫酸鈣之沉澱。待沉澱澄清之後取 1ml 上澄液稀釋至 15c.c. 加 4N KOH 1.5c.c. 加 Calcein (0.1%)一滴，以 0.001M GEDTA 滴定至螢光消失。螢光的觀察在日光燈下，後面豎一塊黑板由側面對黑板觀察。

表1　硫酸對不同鈣量測定之影響

Table 1. Effect of H_2SO_4 on the determination of Ca.

鈣量 Amount of Ca taken (mg)	20	40	60	80
所測鈣量 Amount of Ca observed (mg)	20	40	58	66

實驗方法 (2)

取兩種植物樣本，一個爲水稻葉，另一個爲柑桔葉。此兩種樣本性質相距很大。水稻鈣量少，矽酸多，柑桔葉恰相反。用兩種不同分解法，主要爲一個有硫酸另一個不加硫酸。

秤取樣本 1g 於 100c.c. 分解瓶 。 加濃硝酸 4c.c. 先以低溫分解後加硫酸及過氯酸各 1c.c.。 在無硫酸分解法則只加過氯酸 3c.c. 然後加熱至分解完全 （須加熱至有過氯酸的白煙） 。 分解後加水 80c.c. 加溫使硫酸鈣溶解（避免沸騰），稀釋至 100ml 待沉澱澄清。

水稻取分解液 2ml，柑桔葉則取 1ml ，稀解至 15c.c. 加 Triethanolamine (1:2) 三滴 ， 4N KOH 1.5c.c. Calcein (0.1%) 一滴，加過剩的 0.001 M GEDTA 溶液之後以 0.001M 鈣標準液逆滴定。終點判斷與實驗方法(1)同。

表 2　硫酸對植物體鈣測定之影響

Table 2. Effect of H_2SO_4 on the determination of Ca in plant tissue

分解法 Acids used	水稻葉 (%)	柑桔葉 (%)
H_2SO_4-$HClO_4$-HNO_3	0,430	3,86
$HClO_4$-HNO_3	0,436	3,85

實驗方法 (3)

取柑桔葉的分解液 20ml 於 50ml 的定容瓶。加95%酒精各15、20、25及 30c.c. 等。加水至標線混合後放置一夜。取上澄液 5ml（酒精15及 20c.c. 的兩支尚有混濁），加水至 15c.c. 仍依實驗方法(2)之要領滴定鈣量。

再取上澄液 5ml 加水至 15c.c. 加 Triethanolamine (1:2)三滴，10% Hydroxylamine 三滴，NH_4OH (1:1) 2c.c. 及少量 BT 指示劑。加過剩的 0.001M EDTA 標準液後以 0.001M 鈣標準液逆滴定。由藍色變爲紫色可判斷一滴之差。終點附近須特別小心，因變色與終點相差有點時間。

表 3　不同酒精量對柑桔葉鎂測定之影響

Table 3. Effect of ethyl alcohol on the determination of Mg in citrus leaf.

酒精量 (c.c.) c.c. alc in 50ml	ml of 0.001 M EDTA (Ca+Mg)	ml of 0.001 M GEDTA (Ca)	差 Difference
15	9.15	6.65	2.50
20	5.50	3.00	2.50
25	3.75	1.20	2.55
30	3.10	0.60	2.50

討　論

由表 1 的結果知道鈣量達到 60mg 時硫酸鈣的溶解已開始成問題。此量可視爲溶解量的上線。實際應用時以 50mg 爲上線似乎較安全。此量雖不多但因本法使用微量法，測定鈣量通常在 0.4mg 以下，50mg 即相當於樣本的5%，可說寬度相當大。如有超出此量的情形，可用更多量的水去溶解，對測定仍無影響。

表 2 的結果顯示在實際樣品測定時硫酸的存在無影響。其理由可由實驗方法(1)的結果說明。再可知大量矽酸的存在（如水稻葉）亦無影響。

實驗方法(3)的目的是爲了求一個較理想的除鈣方法而做的。EDTA 法的缺點之一乃不能直接測定鎂。鎂常以 (Ca+Mg)−Ca 的方法求。此法如鈣量高時對鎂的測定甚不利。此情形在 Ca/Mg 比超出10以上時更爲嚴重。除鈣之方法有多種。鎢酸鈉及草酸常被人使用。兩法均使鎂的滴定終點不明瞭，並有鎂共沉之虞。筆者試酒精溶液除硫酸鈣的方法，覺得較爲理想。此法 Harold 等(1)已有報告。據他們的報告酒精要在75至80%時硫酸鈣的沉澱才能完全。鎂的滴定前又須把酒精蒸發掉。本實驗酒精濃度均未達到75%，故鈣的除去並不完全，所以仍須測定鈣以資矯正。但因酒精濃度低無須把酒精蒸發乾，而直接可供滴定。終點靈敏度不受影響。由表 3 可知酒精用量在20至 30c.c.（約相當於40至60%酒精濃度）時較爲理想。此法的優點爲(1)分解時所加的硫酸可利用，(2)沉澱在酸性溶液故無

鎂共沉之虞。

本實驗如不除鈣，鈣的滴定數將近 20ml，顯然無法準確測出鎂量。

（註）本實驗所用 Chelate 劑及指示劑的命名法依 Dotite 試藥（日本同仁藥化學研究所）的命名法。

參 考 文 獻

(1) Harold L. Barrows and Elmer C. Simpson. 1962. An EDTA Method for the Direct Routine Determination of Calcium and Magnesium in Soils and Plant Tissue. Soil Sci. Soc. Amm. Proc. Vol 26, No. 5, P 443~445.

The use of sulfuric acid for the determination of calcium and magnesium in plant sample by EDTA method

by

L. T. Li

Summary

Sulfuric acid used in the wet digestion of plant sample puts some limit to the determination of calcium. According to the method described here, as high as 4% of the calcium in plant sample can be safely determined.

The sulfuric acid can also be used for partial seperation of calcium in alcoholic solution, which makes the magnesium determination more accurate when the sample contains high amount of calcium. Alcohol solution of 50% concentration was found satisfactory for this purpose without removal of alcohol before titration.